

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60—21866

⑤ Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号
C 04. B 35/58	1 0 3	7158—4 G
35/56	1 0 1	7158—4 G
35/58	1 0 2	7158—4 G
	1 0 4	7158—4 G
	1 0 5	7158—4 G

⑬ 公開 昭和60年(1985)2月4日

発明の数 2
審査請求 有

(全 7 頁)

⑭ 耐火電導性混合材料及び熱間均衡プレス成形によるその製造法

⑯ 特 願 昭59—57493

⑰ 出 願 昭59(1984)3月27日

優先権主張 ⑱ 1983年7月14日 ⑲ 西ドイツ (DE) ⑳ P 3325490.7

㉑ 発 明 者 クラウス・フノルト
ドイツ連邦共和国ケンブテン・
ヒルシュドルフエル・ヴェーク

3
㉒ 出 願 人 エレクトロシユメルツヴェルク
・ケンブテン・ゲゼルシャフト
・ミット・ベシユレンクテル・
ハフツング
ドイツ連邦共和国ミュンヘン2
ヘルツオーク・ヴィルヘルム・
シュトラッセ16

㉓ 代 理 人 弁理士 佐々木清隆 外3名
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

耐火電導性混合材料及び熱間均衡プレス成形によるその製造法

2. 特許請求の範囲

1. 理論的に可能な密度の少なくとも95%以上の密度を有し、方向に依存しない性質を有する特に大形ブロック形状の耐火電導性混合材料において、実際に酸素及び金属を含まず、次の組成:

六角方晶系窒化ホウ素 10~60重量%

窒化アルミニウム及び/

または窒化ケイ素 0~60重量%

チタン、ジルコン、アルミニウム

及びクロムのホウ化物から成る群

及び/またはケイ素、チタン及び

クロムの炭化物から成る群から選

択した電導性材料 30~70重量%

から成る粉末混合物を用いて、真空気密に閉塞したケーシングに入れ、高圧オートクレーブ内で圧力伝達媒質として不活性ガスを用いる、1400

~1700℃の温度及び100~300 MPaの圧力における熱間均衡プレス成形によつて製造されたことを特徴とする混合材料。

2. 次の組成:

ホウ素+窒素 少なくとも98重量%

付着した酸化ホウ素及びオキシ

窒化ホウ素としての酸素 1.7重量%まで

金属夾雑物総量 0.2重量%まで

から成り、BET法で測定して2~30 m²/gの範囲の比表面積を有する窒化ホウ素粉体を用いて製造したことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の混合材料。

3. それぞれ50 μm以下の粒度を有する電導性材料としてのホウ化チタンまたはホウ化ジルコン粉体及び場合により窒化アルミニウム及び/または窒化ケイ素粉体を用いて製造したことを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項記載の混合材料。

4. 圧力伝達媒質として不活性ガスを用いる高圧オートクレーブ内での熱間均衡プレス成形によ

特開昭60-21866(2)

る混合材料の製造法において、出発粉体を均質に混合し、粉体混合物をブロック形状の生成形体に予備圧縮し、粉体混合物の理論的に可能な密度の少なくとも50%の密度を有するこの予備圧縮成形体を予め作成したケーシング内に挿入するかあるいは真空気密なケーシングを形成する材料を被覆し、このケーシングを気密に閉塞し、ケーシングに入れた成形体を高圧オートクレーブ内で圧力を100~300 MPaまで徐々に高めながら1400~1700℃にまで、95%TDより大きい望ましい密度を有する成形体が形成されるまで加熱し、冷却後高圧オートクレーブから取り出し、ケーシングを除去することを特徴とする製造法。

4. 金属の真空蒸着用蒸着ポートとしての特許請求の範囲第1項記載の混合材料の用途。

3. 発明の詳細な説明

少なくともひとつの電導性成分の他に種々な量の六角形の窒化ホウ素を含有する耐火性電導性の混合材料は以前から知られている。このような材

この混合材料を製造するためには、均質な粉体混合物を黒鉛型内でダイス圧力を用いて通常のように熱間プレス成形する。このときに十分な密度をもつた固体の成形体を得るためには、少なくとも1800℃の温度が必要である。周知のように、焼結助剤の併用なしの単独では十分に圧縮されることのできない窒化ホウ素粉体が含まれていると、粉体混合物の焼結が妨げられ、そのため上述の熱間プレス成形条件下では理論的に可能な密度の95%以下の密度のみが一般に得られるにすぎない。

焼結助剤を添加すると、この種のより高い密度をもつた混合材料が熱間プレス成形によつて得られる。このような焼結助剤の例は、アルミニウム（西ドイツ公告第2,200,665号明細書及びアメリカ特許第4,008,183号明細書参照）、炭素（アメリカ特許第3,649,314号明細書参照）、酸化ホウ素（アメリカ特許第3,915,900号明細書参照）及びニッケル（アメリカ特許第4,268,314号明細書参照）である。焼結過程

料は特に、金属を真空蒸着させる場合に電流を直接通すことによつて加熱する蒸着ポートの製造に用いられる。蒸着ポートとして用いるのに適した混合材料は例えば、電導性成分として、チタン、ジルコン、アルミニウムとクロムの窒化物及び/またはケイ素、チタンとクロムの炭化物、特に適していることがわかっているチタンとジルコンのホウ化物を含有するものである。蒸着ポートの電気抵抗は非電導性成分としての六角形窒化ホウ素の量によつて定まる。この量は広範囲の値をとり得るので、どのような要件にも適合することができる。さらに、窒化ホウ素の物性のために、窒化ホウ素を添加すると、蒸着ポートの成形が容易になる（アメリカ特許第3,181,968号及び第3,673,118号明細書参照）。これと同様に、蒸着ポートの機械的強度を改良するための窒化アルミニウム及び/または窒化ケイ素を補助的に含有する混合材料も公知である（アメリカ特許第3,544,486号及び第3,813,252号明細書、及びイギリス特許第1,251,664号明細書参照。）

間に特に粒界に集り、ガラスに似た相を形成すると思われる焼結助剤を添加することによつて、このような混合材料から製造した蒸着ポート中には、次の金属の真空蒸着時に特に腐食されやすい弱い個所が予め形成されることになる。従つて、このような蒸着ポートは望ましくない腐食性を実際に有することになる。

工業的規模での熱間プレス成形は非常に費用のかかるプロセスであるので、公知の混合材料は、経済的な理由から、大きなブロックとして製造し、このブロックから個々の蒸着ポートを加工し、望ましい仕上げサイズになるように機械切削する。個々のポートのサイズにもよるが、熱間成形した各ブロックから約100個までのポートを製造することができる。この蒸着ポート製造法は、十分に高度な緻密性を得るための上述の難点の他に、ブロック内に密度勾配が存在する、すなわち、ブロック内の密度分布が不均一であり、そのためブロックの性質が方向依存性であるという事実によつて、さらに困難なものになっている。この結果、

特開昭60-21866(3)

例えば、このようなブロックから製造した個々のポートの全長にわたる抵抗勾配が生ずることになる。このようなポートを用いる場合、すなわち、電流を直接通して加熱する場合、抵抗がこのように不均一に分布しているために金属の不均一な蒸着が生じ、ポートが部分的に過熱される結果、このような個所に腐食が生ずる。

二軸方向の圧縮圧力によつてブロック内に密度勾配が生じ、その結果二重の圧力コーンが形成される。これによつて不均一な熱伝達が生じ、ブロックの緻密性が一様でないものになる。最大圧力は圧縮ダイスの黒鉛の強度によつて限定されるので、圧力を増すことによつて密度分布を改良することはできない。

従つて、本発明の課題は、充分に高い密度を持つのみでなく、均質な密度分布を有し、焼結助剤を併用することなく粉体混合物の圧縮によつて簡単に製造することのできるような、特に大形ブロック形状の耐火電導性混合材料を提供することである。

(BET法によつて測定)が $2 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲、特に $4 \sim 16 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲であり、ホウ素と窒素の分析値の合計が少なくとも98.0重量%であることを意味すると理解される少なくとも98.0重量%の純度を有する六角形窒化ホウ素から成る微細な粉体を出発材料として用いるのが特に有利である。このような粉体中に粘着性酸化ホウ素及びオキシ窒化ホウ素として含まれ得る濃度の量は1.7重量%までである。その他、全体で0.1重量%までの炭素及び0.2重量%までの金属夾雑物が許容される。

電導性材料としてはホウ化チタンまたはホウ化ジルコン粉体が有利に用いられるが、これらは任意に併用する窒化アルミニウム及び/または窒化ケイ素粉体と同様に、なるべく少ない酸素含量を有すべきであり、非結合形の金属を夾雑に有することはできない。これらの粉体はその硬度に基づいて、 $50 \mu\text{m}$ 以下の粒度に選するまで別々に強度な研磨を有利に行い、次に研磨間に研磨くずとして混入した夾雑物を除去してから、窒化ホウ素

理論的に可能な密度(以下ではTDと略記)の少なくとも95%の密度を有し、方向に依存しない性質を有する本発明の混合材料は、実際に酸素と金属を含有せず、次の成分:

六角形窒化ホウ素 10~60重量%
窒化アルミニウム及び/または
窒化ケイ素 0~60重量%
及び

チタン、ジルコン、アルミニウム
及びクロムのホウ素化合物から成る

群及び/またはケイ素、チタン、
及びクロムの炭化物から成る群か

ら選択した電導性材料 30~70重量%
を真空気密なケーシングに封入して、高圧オートクレープ内で $1400 \sim 1700^\circ\text{C}$ の温度及び $100 \sim 300 \text{ MPa}$ の圧力において、圧力伝達媒質として不活性ガスを用いて製造されるものである。

ブロック形状の本発明による混合材料を製造するためには、粒度の尺度として役立つ比表面積

粉体と均質に混合することができる。この混合過程の乾式でもあるいは、例えばアセトン、メタノールまたはイソプロパノールのような有機溶媒を用いた湿式でも行うことができる。

窒化ホウ素を含有する粉体混合物は通常、非常に低いかさ密度を有する、すなわちこれらを圧縮したときに高度に収縮するので、この乾燥した粉体混合物を次に開孔を有する、すなわち表面に開いた孔を有するブロック形状の生成形体に有利に予備圧縮してから、気密なケーシングを施すことができる。

成形は通常公知の方法を用いて、例えば型プレス成形によつて行うことができるが、均質冷間プレス成形によると非常に均質な高度の予備圧縮度を得られるので、この方法が特に適していることが判明している。一時的な結合剤の使用は一般には必要ではない。しかし、必要に応じて、少量の一時的な結合剤(例えばしょうのう)を併用することができる。この場合に、結合剤が 1000°C 以下の温度で、実際に残渣を残すことなく、分解

特開昭60-21866(4)

することだけが重要である。成形後に、ブロック形状の生成形体は少なくとも50%TD、特に少なくとも60%TDの計算による密度を有する筈である。

気密に閉塞可能なケーシングとしては、その都度用いる圧縮温度において塑性変形可能な金属または金属合金から予め製造されたケーシングを用いることが望ましい。約1,500℃までの温度では、薄鋼板製ケーシングを用いることができる。しかし、これ以上の温度では、耐火製金属例えばモリブデンのケーシングが必要である。さらに、ケーシングと生成形体との間に耐熱性材料の層を挿入して、熱間均衡プレス成形過程間のケーシングと生成形体との反応を防ぐことが望ましい。耐熱性材料としては、例えば多結晶性酸化アルミニウム繊維を用いることができる。

中間層を含む予備圧縮した生成形体を吸引ノズル付きケーシングに挿入した後、このケーシングに真空下で500～1300℃に加熱することによる熱処理を行い、熱間均衡圧縮過程間に結合

剤からのガス状分解生成物または水蒸気が圧縮過程を確実に妨げない、またはケーシングを確実に損傷しないようにする。ケーシング内容物を完全に脱ガス化した後、吸引ノズルを真空内で気密に溶接する。

予め圧縮した生成形体を予め製造したケーシングに挿入する代りに、例えば金属層を真空蒸着させる、あるいは真空中で火炎吹付けまたはプラズマ吹付けすることによつて、あるいは熔融または焼結して気密なケーシングを形成するようなガラス様物質を塗付することによつて、生成形体上に気密な被覆を直接塗付して形成することも可能である。このような場合には、生成形体に気密なケーシングを施す前に生成形体を脱ガスするために、生成形体に熱処理を行うことが望ましい。

ケーシングに入れた成形体を高圧オートクレーブに装入して、少なくとも1400℃の必要な圧縮温度に加熱する。この場合に、温度と圧力を別々に調節する、すなわちケーシング材料が圧力下で塑性変形し始めた場合に初めてガス圧力を高め

ることが望ましい。圧力を伝達するための不活性ガスとしては、ヘリウムまたは窒素及び特にアルゴンが用いられる。用いる圧力は特に100～200 MPaの範囲であることが望ましいが、その都度用いる最終温度において徐々に高めてこのような圧力に達するようにする。圧力、温度及びこの温度における保持時間に関するその都度の最適条件は、粉体混合物の組成に依存する。すなわち、粉体混合物中に約35重量%以上の酸化ホウ素を含有する場合には、1,400℃～1,500℃の範囲の圧縮温度においてすでに充分であるが、粉体混合物中の酸化ホウ素含量がこれよりも少ない場合には、望ましい圧縮度に達するために、1,700℃までの温度が一般に必要である。圧力と温度が低下した後、冷却した成形体を高圧オートクレーブから取り出し、ケーシングを機械的または化学的に除去する。

このように製造した、耐火電導性材料からのブロックは使用した圧力、温度及びこれらの条件下での保持時間に依存して、少なくとも95%TD

を有する。このようなブロックは全面に高い圧力を受けるために、ブロック全体中の均一な圧力分布及び均質な等方性マイクロ構造を有するので、その性質はもはや方向依存性ではなく、あらゆる方向で一定である。

このようなブロックの任意の方向から空間を最大限に利用して、蒸着ポートを製造することができる；このようなポートも完全に方向に依存しない性質を有し、例えばポートの良好な耐食性にとつて決定的に重要な、ポートの全長にわたつて一定の抵抗を有する。

100%TDまでを有する成形体が熱間均衡プレス成形によつて得られることは一般に知られているが、蒸着ポートの製造に用いる混合材料の場合には、100%圧縮すなわち孔を全く含まないことが必ずしも重要ではない。95%TD以上100%TD以下の範囲に理論的に可能な密度を制御することによつて微細に分布する孔度を調整することが、本発明によると使用する特定圧力下での滞留時間及び温度を粉体混合物組成の函数と

して調節することによつて簡単に可能である。これとは対照的に、今まで用いられてきた熱間プレス成形法では、95%TDの密度を得ることが焼結助剤の併用なしには困難を伴うので、孔度の調節は常にかれ少なかれ偶然にまかせられなければならないかつた。

本発明による、孔度が微細に分布した混合材料から製造した蒸着ポートは耐用期間に關しても良好な結果を有している。この理由は、密度が高いために蒸着プロセス間の金属溶融物の浸透が阻止されるが、ポートが固定クランプされている場合の熱膨張はポートが孔質であることによつて吸収されるからである。殆んど孔のないポートはこのような条件下で曲がつたりき裂を生じたりする傾向がある。

次に、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明する：

実施例中では、出発材料として次の分析値を有する粉体を用いる：

特開昭60-21866(5)

		TiB ₂	BN	AlN
Ti	重量%	66.1	0.01	0.1
Al	"	—	—	64.7
B	"	31.2	43.3	<0.01
N	"	0.6	55.6	33.4
O	"	1.3	1.0	1.2
C	"	0.8	0.04	0.3
B ₂ O ₃	"	0.5	0.02	—
Fe	"	0.05	<0.01	0.2
Ca	"	—	0.02	—
比表面	m ² /g	1.6	10.1	0.9
平均粒度	μm	4.3	1.25	10

実施例1

TiB₂ 57重量%とBN 43重量%から成る粉体混合物20kgを、鋼球含有のボールミル内で5時間乾式で均質化する。この均質な粉体混合物をポリ塩化ビニルケーシングに入れて、圧縮助剤なしに40.0MPaの液圧下での均衡冷間プレス成形を行い、直径200mm及び高さ300mmのシリシ

ダ状生成形体を形成した。

この生成形体を2mm厚さの薄鋼板(S_{45C})製の予め製造したケーシング内に入れた。ケーシングと生成形体の間に多結晶性酸化アルミニウム繊維の層を挿入し、次に吸引管を取付けた蓋を鋼ケーシングに気密に溶接し、この鋼ケーシングをオープン炉内で外側に保護ガスをフラッシュさせながら、800℃まで加熱した。同時に、真空ポンプを用いて吸引管を介してケーシングから排気した。ケーシング内で10⁻¹mbar以下の真空に達した後に、吸引管を気密にシールした。ケーシング内に入れた成形体を熱間均衡プレスに装入し、200MPaのアルゴンガス圧力下1450℃において、180分間の滞留時間、圧縮した。冷却した後に、鋼ケーシングを圧縮成形体から機械的に除去した。

このように製造したブロックの種々の方向から、110mm×20mm×10mmサイズを有する蒸着ポートを切断し、70mm×15mm×2mmサイズの凹みを設けた。

蒸着ポートは、ブロック内の位置に拘らず、混合物の理論密度の97.3±0.2%の密度を有した。比抵抗は573±10μΩ・cmであつた。

実施例2

実施例1で述べたように、TiB₂ 53重量%、BN 30重量%及びAlN 17重量%から成る粉体混合物20kgを均質化し、冷間均衡プレス成形を行い、直径150mm及び高さ200mmのシリシダ状生成形体を成形した。

この生成形体を0.5mm厚さのモリブデン薄板の予め製造したケーシング内に入れた。このケーシングを真空内で気密にシールする前に、減圧下で1000℃に加熱した。ケーシング内に入れた成形体を熱間均衡プレス内に装入し、20MPaのアルゴンガス圧力下1650℃において120分間の滞留時間で圧縮した。冷却した後、圧縮成形体からモリブデンケーシングを機械的に除去した。

このように製造したブロックの種々の方向から、実施例1と同じサイズを有する蒸着ポートを切断した。このような蒸着ポートはブロック内のその

特開昭60-21866(6)

位置に拘らず、混合物の理論密度の 98.6 ± 0.2 %の密度を有した。比抵抗は $515 \pm 9 \mu\Omega \text{cm}$ であつた。

実施例3～6(対照用)

実施例1及び2と同じ出発粉体及び各場合に同じ組成の粉体混合物を用いて、直径 180mm 及び高さ 200mm のシリンダー体を通常の熱間プレス成形法によつて製造した。

実施例5と6では、焼結助剤として補助的に2重量%の酸化ホウ素を併用し、これに応じて酸化ホウ素の量を減じた。

このようにして製造したブロックの種々の方向から、実施例1と同じサイズを有する蒸着ポートを同様に切断し、密度と比抵抗を測定した。密度及び特に抵抗に因してかなりのばらつきのあることが発見された。各場合に最高密度を有する蒸着器を他のテストに用いた。

蒸着ポート上でのテスト

実施例1～6に従つて製造した蒸着ポートを、アルミニウム真空蒸着の次のような条件下でテストした。

真空室内で電流を直接通すことによつてポートを加熱した。アルミニウムはアルミニウムワイヤによつて連続的に供給した。蒸着率は $5 \text{gA}/\text{分}$ であつた。各場合に60分間の蒸着時間後に、装置のスイッチを切り、冷却後に再び始動させた。

耐用期間は蒸着器がき裂、ひび、曲がりまたは腐食によつてもはや使用されなくなるまでの数時間に実施したサイクル数と理解すべきである。

この検査の結果ならびに被検蒸着器の組成と性質を次表に総括する：

表

実施例 No.	組成重量%					方法	%TD	室温における 比抵抗 ($\mu\Omega \text{cm}$)	5%時間使用 後の抵抗低下 (%)	耐用期間 (時間)
	TiB ₂	BN	AlN	B ₂ O ₃						
1	57	43	—	—		HIP ^{※1}	97.3 ± 0.2	573 ± 10	5	>20
2	53	30	17	—		HIP	98.3 ± 0.2	515 ± 9	4	>20
3	57	43	—	—		HP ^{※2}	90.7 ± 1.4	668 ± 39	15	8
4	53	30	17	—		HP	89.2 ± 0.9	632 ± 51	19	6
5	57	41	—	2		HP	96.3 ± 0.4	604 ± 28	12	13
6	53	28	17	2		HP	95.9 ± 0.6	590 ± 33	12	15

※1 %TD=混合物の理論密度に基づいた%密度

※2 HIP=熱間均衡プレス成形(本発明による)

※3 HP=熱間プレス成形(対照用)

特開昭60-21866(7)

「抵抗の低下」なる用語は5時間使用後の蒸着ポートの抵抗の低下(多)意味すると理解すべきである。対照として用いた蒸着ポートの1つがわずか6時間後に破損したので、この使用時間を選択した。抵抗の低下は加熱テスト開始時に、蒸着器の表面が溶融アルミニウムによつてぬれるために、一般に最高であつた。

表中のデータからわかるように、本発明によつて製造した蒸着器底1と底2は、対照として用いた同じ組成の蒸着器底3と底4に比べて、上述の条件下で20時間以上の耐用期間を有した、すなわち全体で20サイクル行つた後にもまだ使用可能であつた。

焼結助剤として酸化ホウ素を併用する熱間プレス成形によつて製造し、95%TD以上の密度を有する対照蒸着器底5と底6も長い耐用寿命を有したが、この場合にも耐用寿命は20時間までであつた。

あらゆる対照蒸着器の場合に10%以上の抵抗の低下があることは、溶融アルミニウムが蒸着器

の表面を単にぬらすだけでなく、蒸着が不均一なサイズの孔を有しているので、蒸着器自体に浸透し得ることをさらに意味している。

代理人 弁理士(8107)佐々木 清 隆

(ほか3名)



第1頁の続き

- ⑩発明者 アルフレート・リツプ
ドイツ連邦共和国バート・ヴェ
リシヨーフェン・ビルゲル・マ
イステル・ジンガー・シユトラ
ーセ15
- ⑪発明者 クラウス・ラインムート
ドイツ連邦共和国ドウラツハ・
アン・デア・ハルデ21